

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 04-189873

(43)Date of publication of application : 08.07.1992

(51)Int.Cl.

C09B 67/50

C09B 47/073

G03C 1/735

(21)Application number : 02-316072

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 22.11.1990

(72)Inventor : NUKADA KATSUMI  
DAIMON KATSUMI  
IIJIMA MASAKAZU  
TOKIDA AKIHIKO  
SAKAGUCHI YASUO  
NUKADA HIDEMI**(54) OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE HYDRATE CRYSTAL AND ELECTRONIC PHOTOGRAPH PHOTSENSITIZER USING THE SAME****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide an oxytitanium phthalocyanine hydrate crystal having a specific structure after treated under a specific condition and highly suitable as a photoconductive material for electronic photograph photosensitizers used in printers utilizing semiconductor lasers.

**CONSTITUTION:** The objective hydrate crystal has a structure of  $\text{TiOPc}(\text{H}_2\text{O})_n$  (Pc is phthalocyanine residue; n is 0.15-1) after dried under a vacuum of 0.1mmHg at 100°C for 8hr and subsequently allowed to stand at room temperature in an atmosphere of ordinary pressure air for 12hr, and has elementary analysis values comprising C=65.0-66.3%, H=2.5-3.1%, and N=18.5-19.3%. The oxytitanium phthalocyanine hydrate crystal has preferably a heating weight reduction amount of 0.6-3% when heated at 200≤, and shows an X-ray diffraction spectrum having a maximum diffraction peak at a Bragg angle ( $2\theta \pm 0.2$ ) of 27.3°.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

**BEST AVAILABLE COPY**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-189873

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月8日

C 09 B 67/50  
47/073  
G 03 C 1/735

Z

7306-4H  
7537-4H  
8910-2H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全10頁)

⑭ 発明の名称 オキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶及びそれを用いた電子  
写真感光体

⑰ 特 願 平2-316072

⑱ 出 願 平2(1990)11月22日

⑲ 発 明 者 額 田 克 己 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社  
竹松事業所内  
⑲ 発 明 者 大 門 克 己 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社  
竹松事業所内  
⑲ 出 願 人 富士ゼロックス株式会 東京都港区赤坂3丁目3番5号  
社  
⑲ 代 理 人 弁理士 渡 部 剛  
最終頁に続く

#### 明細書

#### 1. 発明の名称

オキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶  
及びそれを用いた電子写真感光体

#### 2. 特許請求の範囲

- (1) 100℃、0.1mmHgで8時間減圧乾燥し、12時間室温で常圧空気雰囲気下に放置した後の構造式が  $\text{TiOPc}(\text{H}_2\text{O})_n$  (式中、Pcはフタロシアニン残基、nは0.15~1を意味する)で示され、かつ、C、HおよびNの元素分析値が、C: 65.0~66.3%、H: 2.5~3.1%、N: 18.5~19.3%であることを特徴とするオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶。
- (2) 200℃に昇温した時の熱重量減少量が0.6~3%であることを特徴とする請求項(1)に記載のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶。
- (3) X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角  $(2\theta \pm 0.2^\circ)$  21.3°に最大回折ピークを有する

請求項(1)に記載のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶。

(4) 支持体上に、請求項(1)に記載のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を含有する感光層を設けてなることを特徴とする電子写真感光体。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### 【産業上の利用分野】

本発明は、光導電材料として有用なオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶及びそれを用いた電子写真感光体に関する。

##### 【従来の技術】

フタロシアニン類は、塗料、印刷インキ、触媒或いは電子材料として有用な材料であり、特に近年は、電子写真感光体用材料、光記録用材料および光電変換材料として広範に検討がなされている。

電子写真感光体については、半導体レーザーを使用するレーザープリンターに対する要求が高まっており、従来種々の半導体レーザー用の光導電材料として提案されている。特にフタロシアニン

化合物については多くの報告がなされている。

一般に、フタロシアニン化合物は、製造方法、処理方法の違いにより、幾つかの結晶型を示し、この結晶型の違いは、フタロシアニン化合物の光電変換特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。フタロシアニン化合物の結晶型については、例えば、銅フタロシアニンについてみると、安定系の $\beta$ 型以外に、 $\alpha$ 、 $\pi$ 、 $\chi$ 、 $\rho$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 等の結晶型が知られており、これ等の結晶型は、機械的歪力、硫酸処理、有機溶剤処理及び熱処理等により、相互に転移が可能であることが知られている（例えば米国特許第2,770,629号、同第3,160,635号、同第3,708,292号及び同3,357,989号明細書）。また、特開昭50-38543号公報には、銅フタロシアニンの結晶型の違いと電子写真特性について記載されている。

更にまた、オキシチタニウムフタロシアニンの結晶型と電子写真特性についてみると、特開昭62-67094号には、安定系の $\beta$ 型のものについて、特開昭61-2170506号公報には、アシッドベースティ

ング法或いは溶剤処理で得られる $\alpha$ 型のものについての記載が有り、更に、特開昭63-366号及び同64-17066号、特開平1-153757号公報、および特開昭63-20365号公報等には、 $\alpha$ 型、 $\beta$ 型以外の結晶型のものが記載されている。

これら結晶型以外に、有機、無機半導体においては、不純物のドーピングにより、その電気的特性が大きく変化することは一般によく知られており、また、N. R. Armstrong 等により、オキシチタニウムフタロシアニン蒸着膜について、 $I_2$ のドーピング、 $O_2$ 、 $H_2O$ 等の吸着による光電特性の変化について報告されている（AIP Conf. Proc., 167(1988), Proc. Electrochem. Soc., 88-14, 267(1987), J. Phys. Chem. Vol. 91, 5646(1987)）。

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記した従来提案されているオキシチタニウムフタロシアニン化合物は、溶剤に対する結晶性が弱いため、分散塗布後の状態において、結晶型を長期間保つことができず、また、

感光材料として使用した場合、その光感度と耐久性の点において、未だ十分満足のいくものではなかった。本発明は、従来の技術における上記のような実状に鑑みてなされたものである。

したがって、本発明の目的は、電子写真感光材料として有用なオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を提供することにある。

本発明の他の目的は、オキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を含有する感光層を有する電子写真感光体を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、検討の結果、合成によって得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶に含まれる結晶水が感度に影響を及ぼし、そして特定の結晶水を含有する水和物結晶が、光導電材料として高い感度と耐久性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶は、100℃、0.1mmHgで8時間減圧乾燥し、12時間室温で常圧空気雰囲気下に放置した後の分

子式が、 $TiOPc(H_2O)_n$ （式中、Pcはフタロシアニン残基、 $n$ は0.15～1を意味する）で示され、かつ、C、HおよびNの元素分析値が、C: 65.0～66.3%、H: 2.5～3.1%、N: 18.5～19.3%であることを特徴とする。

本発明における上記オキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶は、200℃に昇温した時の熱重量減少量が0.6～3%の範囲にある。

本発明において、上記光導電材料として使用されるオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶は、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角（ $2\theta \pm 0.2$ ）27.3°に最大回折ピークを有するものが有用である。

また、本発明の電子写真感光体は、支持体上に、上記のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を含有する感光層を設けてなることを特徴とする。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶は、従来より知られているアシッドベ

ースト法等による結晶変換法によって得ることができる。

まず、合成によって得られたオキシチタニウムフタロシアニンを濃硫酸に投入し、溶解又はスラリー化させる。その際の濃硫酸は、濃度70~100%、好ましくは95~100%のものが使用され、溶解又はスラリー化温度は-20~100℃、好ましくは0~60℃の範囲に設定される。濃硫酸の量は、オキシチタニウムフタロシアニンの重量に対して、1~100倍、好ましくは3~50倍の範囲に設定される。次いで、得られた濃硫酸溶液又はスラリーを溶媒中に投入し、結晶を析出させる。

溶媒としては、アルコール系溶媒、芳香族系溶媒、アルコール系溶媒と水の混合溶媒、アルコール系溶媒と芳香族系溶媒の混合溶媒、または芳香族系溶媒と水の混合溶媒が使用される。アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール等があげられ、芳香族系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、フェノール等があげられる。

摩砕処理に使用される装置としては、アトライター、ロールミル、ボールミル、サンドミル、ホモミキサー等があるが、これらに限られるものではない。摩砕処理に使用される溶剤の使用量は、オキシチタニウムフタロシアニンの重量に対し、5~50倍の範囲が好ましい。使用される溶剤には、水、アルコール系溶媒、芳香族系溶媒、アルコール系溶媒と水の混合溶媒、アルコール系溶媒と芳香族系溶媒の混合溶媒、もしくは芳香族系溶媒と水の混合溶媒が用いられ、アルコール系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等があげられ、芳香族系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、フェノール等があげられる。

また、これら溶媒を混合溶媒として用いる場合、その混合比(重量)としては、アルコール系溶媒/水=100/0~10/90、好ましくは100/0~50/50、芳香族系溶媒/水=100/0~1/99、好ましくは60/40~3/97の範囲が採用される。

また、アシッドペースティングで析出した結晶

また、これら溶媒を混合溶媒として用いる場合、その混合比(重量)としては、アルコール系溶媒/水=100/0~10/90、好ましくは100/0~40/60、アルコール系溶媒/芳香族系溶媒=100/0~10/90、好ましくは100/0~50/50、芳香族系溶媒/水=100/0~1/99、好ましくは60/40~5/95の範囲が採用される。

溶媒の使用量は、濃硫酸溶液またはスラリーの容量に対して2~50倍、好ましくは5~20倍の範囲に設定される。また、混合溶媒の温度は-50~100℃、好ましくは10℃以下に設定される。

析出した結晶は、濾別して単離し、溶剤で洗浄するか、または単離した後、溶剤処理或いは溶剤中で摩砕処理を行う。溶剤洗浄、溶剤処理には、アルコール系溶媒、芳香族系溶媒、アルコール系溶媒と水の混合溶媒、アルコール系溶媒と芳香族系溶媒の混合溶媒、もしくは芳香族系溶媒と水の混合溶媒が用いられ、単離されたオキシチタニウムフタロシアニン結晶を洗浄、或いは室温ないし100℃の温度で1~5時間攪拌して処理する。

を単離する前に、硫酸希釈溶液中で加熱攪拌することもある。

本発明における上記オキシチタニウムフタロシアニン結晶を電子写真感光材料として用いるに際しては、特に粒径の制限はないが、画質等の点から、一次粒子径0.03~0.15 $\mu$ mのものを好ましい。

次に、上記オキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を、感光層における光導電性材料として使用した電子写真感光体について、図面を参照して説明する。

第14図および第15図は、本発明の電子写真感光体の層構成を示す模式図である。第14図

(a)~(d)は、感光層が積層型構成を有する例であって、(a)においては、導電性支持体1上に電荷発生層2が形成され、その上に電荷輸送層3が設けられており、(b)においては、導電性支持体1上に電荷輸送層3が設けられ、その上に電荷発生層2が設けられている。また、(c)および(d)においては、導電性支持体1上に下

引き層4が設けられている。また第15図は、感光層が単層構造を有する例であって、(a)においては、導電性支持体1上に光導電層5が設けられており、(b)においては、導電性支持体1上に下引き層4が設けられている。

本発明の電子写真感光体が、第14図に記載のごとき積層型構造を有する場合において、電荷発生層は、上記オキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶及び結着樹脂から構成される。結着樹脂は、広範な絶縁性樹脂から選択することができ、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン等の有機光導電性ポリマーから選択することもできる。好ましい結着樹脂としては、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体等)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、カゼ

ヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン等の芳香族炭化水素等を用いることができる。

塗布液の塗布は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法等のコーティング法を用いることができる。また、乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は、50〜200℃の温度で5分〜2時間の範囲で静止又は送風下で行うことができる。また、電荷発生層の膜厚は、通常、0.05〜5μm程度になるように塗布される。

電荷輸送層は、電荷輸送材料及び結着樹脂より

イン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の絶縁性樹脂をあげることができる。

電荷発生層は、上記結着樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に、上記オキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を分散させて塗布液を調製し、それを導電性支持体の上に塗布することによって形成することができる。その場合、使用するオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶と結着樹脂との配合比は、40:1〜1:10、好ましくは10:1〜1:4である。オキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の比率が高すぎる場合には、塗布液の安定性が低下し、低すぎる場合には、感度が低下するので、上記範囲に設定するのが好ましい。

使用する溶剤としては、下層を溶解しないものから選択するのが好ましい。具体的な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド類、テトラ

構成される。

電荷輸送材料としては、例えばアントラセン、ピレン、フェナントレン等の多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、イミダゾール等の含窒素複素環を有する化合物、ピラゾリン化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルメタン化合物、トリフェニルアミン化合物、エナミン化合物、スチルベン化合物等、公知のものならば如何なるものでも使用することができる。

更にまた、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリ-N-ビニルフェニルアントラセン、ポリビニルピレン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルアセナフチレン、ポリグリシジルカルバゾール、ピレンホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂等の光導電性ポリマーがあげられ、これ等はそれ自体で層を形成してもよい。

また、結着樹脂としては、上記した電荷発生層に使用されるものと同様な絶縁性樹脂が使用でき

る。

電荷輸送層は、上記電荷輸送材料及結着樹脂及び上記と同様な下層を溶解しない有機溶剤とを用いて塗布液を調製した後、同様に塗布して形成することができる。電荷輸送材料及結着樹脂との配合比(重量部)は、通常5:1~1:5の範囲で設定される。また、電荷輸送層の膜厚は、通常5~50 $\mu$ m程度に設定される。

電子写真感光体が、第15図に記載のごとき単層構造を有する場合においては、感光層は上記のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶が電荷輸送材料及結着樹脂よりなる層に分散された構成を有する光導電層よりなる。その場合、電荷輸送材料及結着樹脂との配合比は、1:20~5:1、オキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶と電荷輸送材料との配合比は、1:10~10:1程度に設定するのが好ましい。電荷輸送材料及結着樹脂は、上記と同様なものが使用され、上記と同様にして光導電層が形成される。

導電性支持体としては、電子写真感光体として

使用することが公知のものならば、如何なるものでも使用することができる。

本発明において、導電性支持体上に下引き層が設けられてもよい。下引き層は、導電性支持体からの不必要な電荷の注入を阻止するために有効であり、感光層の帯電性を高める作用がある。さらに感光層と導電性支持体との密着性を高める作用もある。下引き層を構成する材料としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、セルロースエーテル類、セルロースエステル類、ポリアミド、ポリウレタン、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物、有機ジルコニウム化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物、有機チタニル化合物、シランカップリング剤等があげられる。下引き層の膜厚は、0.05~2 $\mu$ m程度に設定するのが好ましい。

#### 【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明する。

#### オキシチタニウムフタロシアニンの合成例

1,3-ジイミノイソインドリン3部、チタニウムテトラブトキシド1.1部を1-クロルナフタレン20部中に入れ、190℃において5時間反応させた後、生成物を濾過し、アンモニア水、水、アセトンで洗浄し、オキシチタニウムフタロシアニン結晶4.0部を得た。得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を第2図に示す。

#### 実施例1

上記合成例で得たオキシチタニウムフタロシアニン2.0部を、91%硫酸100部に0℃で溶解した後、氷冷したエタノール400部と水400部の混合溶媒中に注ぎ、析出した結晶を濾過し、メタノール、希アンモニア水、ついで水で洗浄した。その後乾燥して、1.6部のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を得た。このものの粉末X線回折図を第1図に示す。

#### 実施例2

上記合成例で得たオキシチタニウムフタロシアニン2.0部を、91%硫酸100部に0℃で溶解した後、氷冷したモノクロロベンゼン400部とメタノール400部の混合溶媒中に注ぎ、析出した結晶を濾過し、メタノール、希アンモニア水、ついで水で洗浄した。その後乾燥して、1.6部のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を得た。このものの粉末X線回折図を第3図に示す。

#### 実施例3

上記合成例で得たオキシチタニウムフタロシアニン2.0部を、91%硫酸100部に0℃で溶解した後、氷冷したメタノール400部と水400部の混合溶媒中に注ぎ、析出した結晶を濾過し、メタノール、希アンモニア水、ついで水で洗浄した。得られた含水オキシチタニウムフタロシアニンケーキを、水20部、モノクロロベンゼン2部の混合溶媒中で、50℃において1時間攪拌した後、濾過紙、メタノール、水で洗浄し、乾燥して、1.6部のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を得た。このものの粉末X線回折図を第4図に示す。

## 比較例 1

上記合成例で得たオキシチタニウムフクロシアニン4.0部を、97%硫酸100部に0℃で溶解した後、氷冷した水2500部中に注ぎ、析出した結晶を濾過し、メタノール、希アンモニア水、ついで水で洗浄した。得られた含水オキシチタニウムフクロシアニンケーキをメタノール20部中で、50℃において1時間攪拌した後、濾過紙、メタノール、水で洗浄し、乾燥して、3.6部の準非晶m型オキシチタニウムフクロシアニン結晶を得た。このものの粉末X線回折図を第5図に示す。

## 比較例 2

比較例1で得た準非晶m型オキシチタニウムフクロシアニン結晶1.2部を塩化メチレン10部中で120時間攪拌した後、濾過し、乾燥して、1.1部のα型オキシチタニウムフクロシアニン結晶を得た。その粉末X線回折図を第6図に示す。

## 比較例 3

比較例2における塩化メチレンの代わりに、N-メチルピロリドンを用いた以外は、比較例2と同

様に処理してβ型-オキシチタニウムフクロシアニン結晶を得た。その粉末X線回折図を第7図に示す。

## 実施例 4

比較例1で得た準非晶m型オキシチタニウムフクロシアニン結晶1.2部を、水30部、モノクロルベンゼン2部の混合溶媒中で50℃において1時間攪拌した後、濾過し、メタノールで洗浄し、乾燥して1.1部のオキシチタニウムフクロシアニン水和物結晶を得た。その粉末X線回折図を第8図に示す。

合成例、実施例1～4および比較例1～3で得られた結晶について、それを100℃、0.1mmHgの減圧下で8時間乾燥し、12時間室温において常圧空気雰囲気下に放置した後の元素分析値および200℃まで昇温した時の熱重量減少量を測定した。それらの結果を下記第1表に示す。

以下余白

第1表

	元素分析 (%)			熱重量減少量 (%)
	C	H	N	
$C_{32}H_{16}N_8 O T i$ としての計算値	66.68	2.80	19.44	—
合成例	67.98	2.95	19.26	0.1
実施例1	66.12	2.71	18.66	1.0
実施例2	66.95	2.77	18.75	1.3
実施例3	65.19	2.66	18.78	1.7
実施例4	65.91	2.72	18.95	1.3
比較例1	66.82	2.79	19.42	0.1
比較例2	66.55	2.71	19.22	0.1
比較例3	66.71	2.70	19.30	0.2

また、実施例3で得られたオキシチタニウムフクロシアニン水和物結晶のIRスペクトルを第9図に示し、200℃0.1mmHgで24時間減圧乾燥した後のIRスペクトルを第10図に示す。第10図においては、第9図でみられた3500 $\text{cm}^{-1}$ 付近の結晶水に由来するピークの消失が認められる。また、実施例1、2および4の場合にも、第9図と

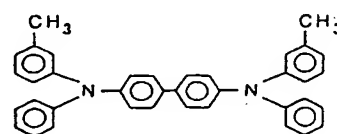
同様のIRスペクトルが得られた。

また、比較例1～3で得られたオキシチタニウムフクロシアニン結晶のIRスペクトルを第11～13図に示す。これらのものには、結晶水に由来するピークが認められなかった。

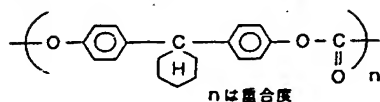
## 実施例 5～8

実施例1～4で得られたオキシチタニウムフクロシアニン水和物結晶1部を、ポリビニルブチラール（商品名：エスレックBM-S、積水化学㈱製）1部およびシクロヘキサノン100部と混合し、ガラスビーズと共に、ペイントシェーカーで1時間処理して分散した後、得られた塗布液を、浸漬コーティング法でアルミニウム基板上に塗布し、100℃において5分間加熱乾燥し、膜厚0.2 $\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。

次に、下記構造式



で示される化合物I部と、下記構造式



で示されるポリ(4,4'-シクロヘキシリデンジフェニレンカーボネート)1部を、モノクロロベンゼン8部に溶解し、得られた塗布液を、電荷発生層が形成されたアルミニウム基板上に、浸漬コーティング法で塗布し、120℃において1時間加熱乾燥し、膜厚20μmの電荷輸送層を形成した。

得られた電子写真感光体を、常温常湿(20℃、40%RH)の環境下で、静電複写紙試験装置(EPA-8100、川口電機製)を用いて、次の電子写真特性の測定を行なった。

V<sub>DDP</sub> : -6.0KVのコロナ放電を行って負帯電さ、1秒後の表面電位。

E<sub>1/2</sub> : バンドパスフィルターを用いて800nmに分光した光での電位の減衰率。

V<sub>RP</sub> : 50 erg/cm<sup>2</sup>の白色光を0.5秒照射した後の表面電位。

第2表

	電子写真感光体特性 (20℃、40%RH)			減圧放置した後の電子写真 感光体特性 (20℃、8%RH)		
	VDDP (V)	E1/2 (erg/cm <sup>2</sup> )	VRP (V)	VDDP (V)	E1/2 (erg/cm <sup>2</sup> )	VRP (V)
実施例5	-840	1.2	10	-840	1.6	15
実施例6	-835	1.2	10	-835	1.5	10
実施例7	-850	1.1	5	-850	1.5	10
実施例8	-840	1.3	15	-840	1.8	20
比較例4	-800	2.6	30	-800	2.6	35
比較例5	-820	4.2	35	-820	4.3	40
比較例6	-810	2.4	25	-810	2.4	30

(発明の効果)

本発明のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶は、上記のように水和物の形態にあり、結晶水により増感効果が生じている。したがって、半導体レーザーを利用するプリンター等の電子写真感光体用の光導電材料として非常に有用である。また、それを用いて形成された本発明の電子写真感光体は、優れた感度及び耐久性を有している。

ΔE<sub>1/2</sub> : 上記環境下で測定した上記E<sub>1/2</sub>の環境下における変動量

ΔV<sub>DDP</sub> : 上記帯電、露光を1000回繰返した後のV<sub>DDP</sub>と初期のV<sub>DDP</sub>の変動量。

ΔV<sub>RP</sub> : 上記帯電、露光を1000回繰返した後のV<sub>RP</sub>と初期のV<sub>RP</sub>の変動量。

それ等の結果を第2表に示す。

比較例4～6

比較例1～3で得たオキシチタニウムフタロシアニン0.1部を用いた以外は、実施例5～8と同様に、電子写真感光体を作成し、同様にして電子写真特性の測定を行なった。その結果を第2表に示す。

また、結晶水による増感効果を明らかにするために、実施例5～8、比較例4～6の各電子写真感光体を、100℃、0.1mmHgの減圧下、24時間放置した後、すぐに常温低湿環境下(20℃、8%)で評価した。その結果も第2表に示す。

以下余白

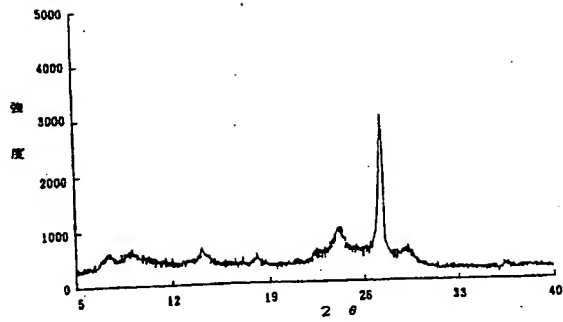
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶のX線回折図、第2図は、合成例によって得られたオキシチタニウムフタロシアニン結晶のX線回折図、第3図ないし第5図は、実施例2～4のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶のX線回折図、第6図ないし第8図は、比較例1～3のオキシチタニウムフタロシアニン結晶のX線回折図、第9図は実施例3のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶の赤外吸収スペクトル図、第10図は実施例3のオキシチタニウムフタロシアニン水和物結晶を減圧乾燥した後の赤外吸収スペクトル図、第11図ないし第13図は比較例1～3のオキシチタニウムフタロシアニン結晶の赤外吸収スペクトル図、第14図および第15図は、それぞれ本発明の電子写真感光体の模式的断面図である。

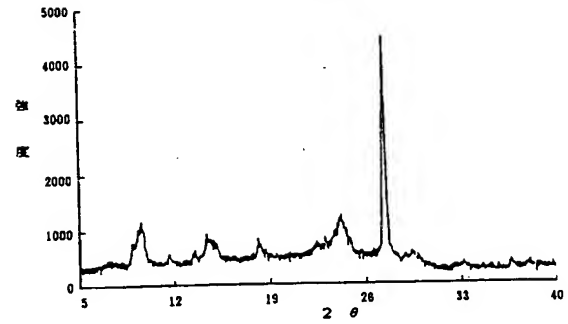
1…導電性支持体、2…電荷発生層、3…電荷輸送層、4…下引き層、5…光導電層。



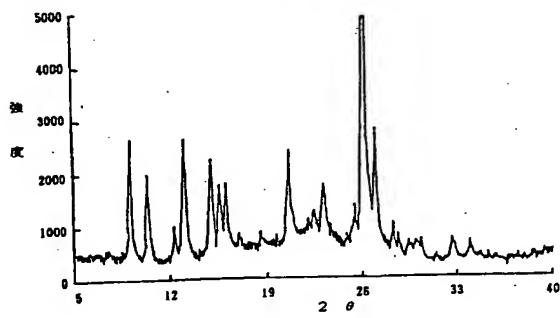
第1図



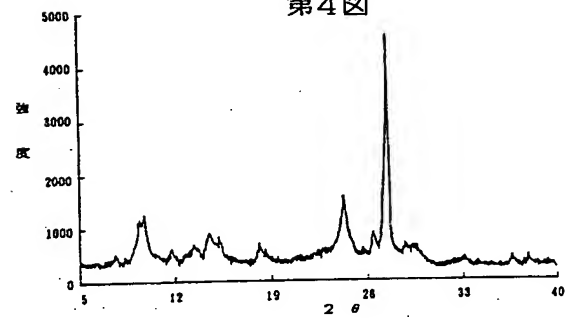
第3図



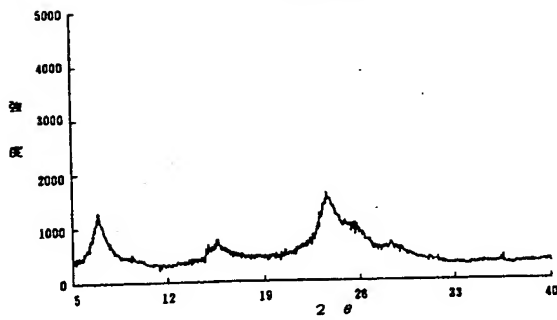
第2図



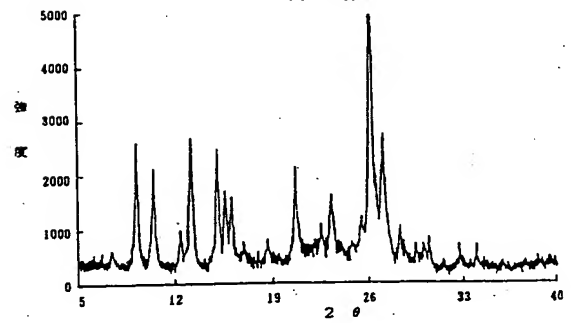
第4図



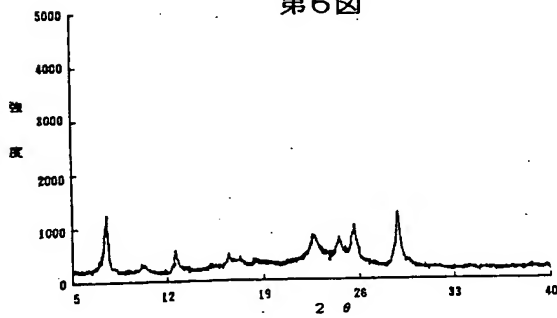
第5図



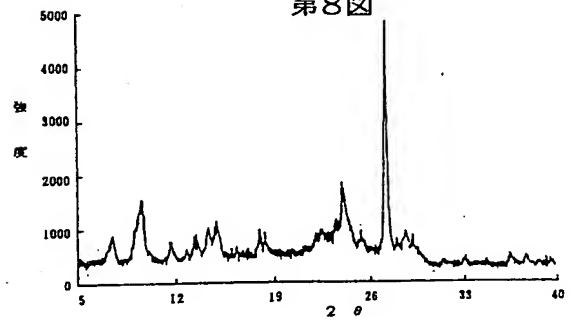
第7図



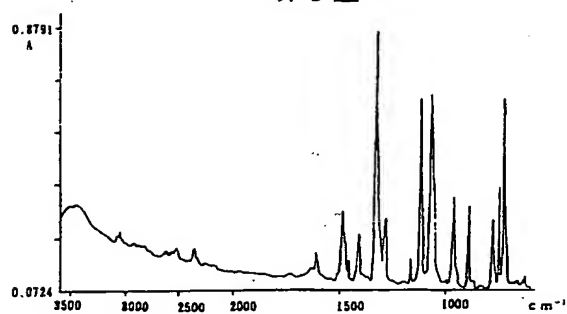
第6図



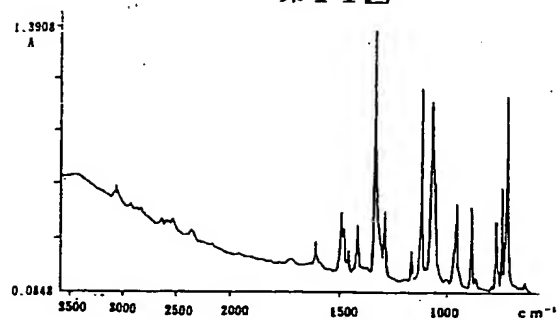
第8図



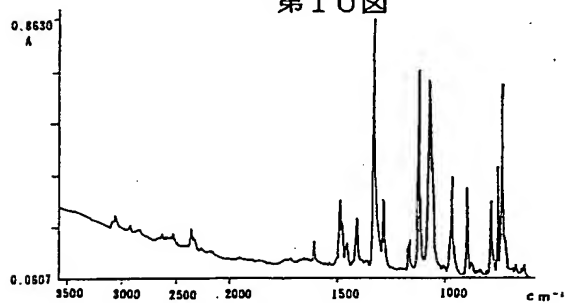
第9図



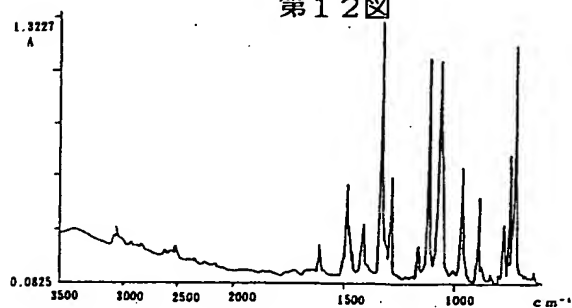
第11図



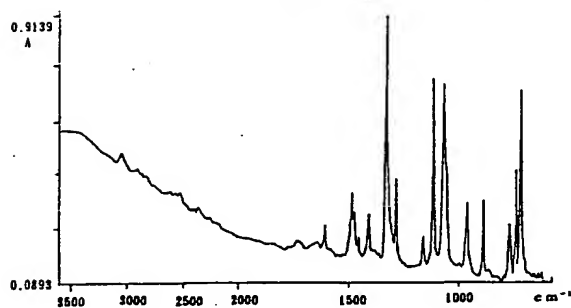
第10図



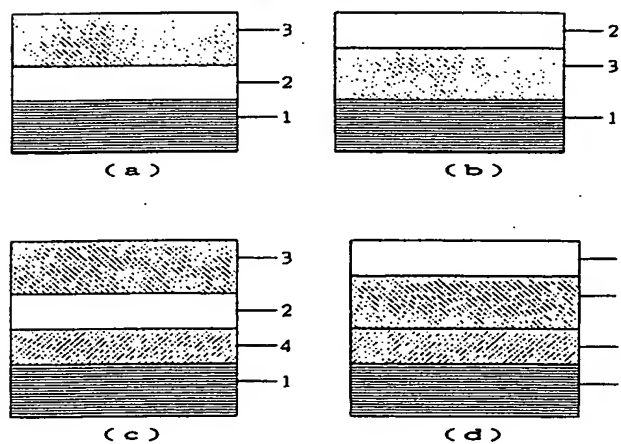
第12図



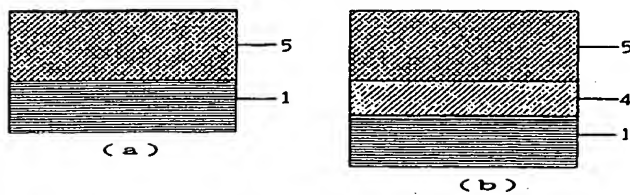
第13図



第14図



第15図



第1頁の続き

⑦発明者	飯島	正和	神奈川県南足柄市竹松1600番地 竹松事業所内	富士ゼロックス株式会社
⑦発明者	常田	明彦	神奈川県南足柄市竹松1600番地 竹松事業所内	富士ゼロックス株式会社
⑦発明者	坂口	泰生	神奈川県南足柄市竹松1600番地 竹松事業所内	富士ゼロックス株式会社
⑦発明者	額田	秀美	神奈川県南足柄市竹松1600番地 竹松事業所内	富士ゼロックス株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**